

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11070606 A**(43) Date of publication of application: **16 . 03 . 99**

(51) Int. Cl.

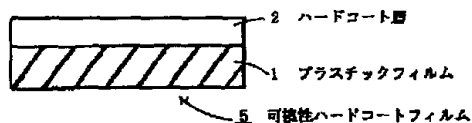
B32B 7/02
B05D 5/00
B05D 7/04
B32B 27/30
C08F299/02
// C08J 7/04

(21) Application number: **09247492**(71) Applicant: **DAINIPPON PRINTING CO LTD**(22) Date of filing: **29 . 08 . 97**(72) Inventor: **NAKAMURA NORINAGA**(54) **HARD COAT FILM HAVING FLEXIBILITY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance abrasion resistance and flexibility, and to set pencil hardness to a specific value or more by forming a hard coat layer composed of a reaction curable resin compsn. from a mixture of polyester acrylate and urethane acrylate.

SOLUTION: In a laminate comprising a plastic film 1 and the hard coat layer 2 composed of a reaction curable resin compsn. provided on one surface of the film 1, the reaction curable resin compsn. forming the hard coat layer 2 is formed from a mixture of polyester acrylate and urethane acrylate. Polyester acrylate used in the hard coat layer 2 is constituted of acrylate or methacrylate of an oligomer of polyester polyol. By this constitution, though pencil hardness becomes 2H or more, a hard coat film can be bent without generating a crack at the time of curvature of 10 mm or more.



COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-70606

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

B 3 2 B 7/02

B 3 2 B 7/02

B 0 5 D 5/00

B 0 5 D 5/00

B

7/04

7/04

B 3 2 B 27/30

B 3 2 B 27/30

A

C 0 8 F 299/02

C 0 8 F 299/02

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-247492

(22) 出願日

平成9年(1997) 8月29日

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 中村 典永

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

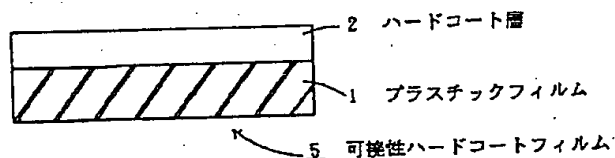
(74) 代理人 弁理士 小西 淳美

(54) 【発明の名称】 可撓性をもつハードコートフィルム

(57) 【要約】

【課題】 電気製品の表面材料に使用して、耐磨耗性があり、マンドレル試験で10mm以上の曲率の際クラックが入らない可撓性をもち、かつ鉛筆硬度が2H以上のハードコートフィルムの提供を課題とする。

【解決手段】 プラスチックフィルム1と、その一方の側に設けた反応硬化型樹脂からなるハードコート層2を、ポリエステルアクリレートとポリウレタンアクリレートとの混合物から構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラスチックフィルムと、その一方の側に設けた反応硬化型樹脂組成物からなるハードコート層とからなる積層体において、該ハードコートの鉛筆硬度が2H以上で、かつマンドレル試験で10mm以上の曲率の際クラックの入らないことを特徴とする可撓性をもつハードコートフィルム。

【請求項2】 前記反応硬化型樹脂組成物が、ポリエステルアクリレートとウレタンアクリレートとの混合物からなることを特徴とする可撓性をもつハードコートフィルム。

【請求項3】 プラスチックフィルムと、反応硬化型樹脂組成物との間にガラス転移点が、該プラスチックフィルムの樹脂がもつそれよりも低い熱可塑性樹脂からなるプライマー層を設けたことを特徴とする請求項1～2に記載の可撓性をもつハードコートフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐擦傷性と絞り加工性をもつフィルムに関し、特にワープロ、コンピュータ、テレビ、電気冷蔵庫、電子楽器などのタッチパネルなどに使用する可撓性をもつ透明フィルムに属する。

【0002】

【従来の技術】 電子製品、家電製品などのタッチパネルは、金属板、又はプラスチック成形品などの面に所望の画像や情報の伝達を印刷などの絵柄で表現したものが使用されていた。そして、画像の耐久性を維持するためにその画像の表面に硬化反応型樹脂を主成分とする保護ワニスによる塗装で行われていた。しかしながら、表面に塗工で形成する保護ワニスの塗膜は、厚みが十分でなく、摩耗によって失われ美観を損なうとともに絵柄の印刷も失われ、初期の保護目的を維持する耐久性が劣るという問題があった。

【0003】 従来、これらの絵柄に設ける保護ワニスに、摩耗を減ずる目的で、硬度がある反応硬化型のワニスを用いることも行われていた。しかしながら、硬度が優れるものは可撓性が劣り、タッチパネル表面の凹凸の成形に追従できず、亀裂が発生したり、甚だしいときは脱落したりするため成形の形状に限度があるという問題があった。また、可撓性のあるワニスに、表面に凹凸形状を形成して滑りをもたせる充填材を加えたり、滑性を与えるシリコン油、脂肪酸アミドやワックスなどの滑剤を添加した滑性がある塗膜を構成することで耐摩耗性をもたせることも行われていた。しかしながら、充填材は、それがもつ屈折率や粒径によっては、透明性を損なうことがあり使用量に限度があった。また滑剤は、板状の製品の材料を積み重ねて搬送するときに荷崩れを起こしたり、また、それらを接着剤で接合・組立てるときに接着阻害を起こしたりするという問題があった。また、最終製品にラベルなどを貼着したときに脱落した

り、最終使用者が、表面に装飾用のラベルや、注意事項などのメモを貼着できないという不便さがあった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、電気製品の表面材料に使用して、滑剤などを使用せずに、耐摩耗性があり、可撓性に優れ（マンドレル試験で10mm以上の曲率の際クラックが入らないこと）、硬度（鉛筆硬度が2H以上）のハードコートフィルムの提供を課題とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記の課題を解決する本発明は、プラスチックフィルムと、その一方の側に設けた反応硬化型樹脂組成物からなるハードコート層とからなる積層体において、該ハードコートの鉛筆硬度が2H以上で、かつマンドレル試験で10mm以上の際クラックが入らない可撓性をもつハードコートフィルムである。そして、前記反応硬化型樹脂組成物が、ポリエステルアクリレートとウレタンアクリレートとの混合物からなる可撓性をもつハードコートフィルムである。そして、プラスチックフィルムと、反応硬化型樹脂組成物との間にガラス転移点が、該プラスチックフィルムの樹脂がもつそれよりも低い温度の熱可塑性樹脂からなるプライマー層を設けた可撓性をもつハードコートフィルムである。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明の可撓性をもつハードコートフィルムは、図1に示すとおりのプラスチックフィルム1と、その一方の側に設けた反応硬化型樹脂組成物からなるハードコート層2とからなる積層体において、該ハードコート層の鉛筆硬度が2H以上で、かつマンドレル試験で10mm以上の曲率の際クラックの入らない可撓性をもつハードコートフィルム10である。そして、前記ハードコート層2を形成する反応硬化型樹脂組成物が、ポリエステルアクリレートとウレタンアクリレートとの混合物からなる可撓性をもつハードコートフィルム5である。そして、プラスチックフィルムと、反応硬化型樹脂組成物との間にガラス転移点が、該基材フィルムの樹脂がもつガラス転移点よりも低い温度の熱可塑性樹脂からなるプライマー層を設けた可撓性をもつハードコートフィルムである。

【0007】 本発明のハードコートフィルムは、前記反応硬化型樹脂組成物に、二次粒径が20μm以下の無機系微粒子を含み、そしてプラスチックフィルムの厚みが、75μm以上の二軸延伸ポリエステルフィルム1から好ましく構成することができる。

【0008】 本発明のプラスチックフィルムは、セルローストリアセテート、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアセタール、ポリメタアクリル酸メチル、ポリカーボネート、ポリウレタ

10

20

30

40

50

ンなどの熱可塑性樹脂の延伸又は未延伸フィルムや、これらを二層～五層に積層した多層シートを使用することができる。多層シートは共押出し成形したり、接着剤を介して積層を行う。また、プラスチックフィルムの厚みは、材料や構成又は用途により決定されるものであるが、 $25\mu\text{m}$ ～ $250\mu\text{m}$ の絞り加工が可能なフィルムで、好ましくは、 $75\sim 180\mu\text{m}$ の延伸ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート）フィルムである。

【0009】本発明のハードコート層に使用するポリエステルアクリレートは、ポリエステル系ポリオール（オリゴマー）のアクリレート又はメタアクリレート（本明細書においては以下アクリレート及び／又はメタアクリレートを（メタ）アクリレートと記載する）あるいはその混合物から構成される。

【0010】アクリレートを構成する単量体は、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2エチルヘキシル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレートなどがある。

【0011】また、塗膜に硬度を要求するときは多官能モノマーを併用することができる。例えばトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ヘキサジオール（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1, 6ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートなどがある。

【0012】ポリエステル系オリゴマーは、アジピン酸とグリコール（エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ポリブチレングリコール）やトリオール（グリセリン、トリメチロールプロパンなど）、セバシン酸とグリコールやトリオールとの縮合生成物であるポリアジペートポリオールや、ポリセバシエートポリオールなどがある。また、上記脂肪族のジカルボン酸の一部又は全てを他の有機酸で置換することができる。例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、無水フタル酸などが硬度を与えるための構成成分として使用できる。

【0013】ポリウレタン系オリゴマーは、ポリイソシアネートとポリオールとの縮合生成物から得ることができる。例えば、メチレン・ビス（*p*-フェニレンジイソシアネート）、ヘキサメチレンジイソシアネート・ヘキサントリオールの付加体、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートトリメチロールプロパンのアダクト体、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、チオプロピルジイソシア

ネート、エチルベンゼン-2, 4-ジイソシアネート、2, 4トリレンジイソシアネート二量体、水添キシリレンジイソシアネート、トリス（4-フェニルイソシアネート）チオフォスフェートなどから選択したものと、次のポリオールとの反応によって得られるものである。ポリオールの例としては、ポリオキシテトラメチレングリコールなどのポリエーテル系ポリオール、ポリアジペートポリオール、ポリカーボネートポリオールなどのポリエステル系ポリオール、アクリル酸エステル類とヒドロキシエチルメタアクリレートとのコポリマーなどがある。

【0014】更に、上記の電離放射線硬化型樹脂を紫外線硬化型樹脂として使用するときは、これらの中に光重合開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、 α -アミロキシムエステル、チオキサントン類や、光増感剤として*n*-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ*n*-ブチルホスフィンなどを混合して使用する。

【0015】ウレタンアクリレートは、弾性、可撓性に富み加工性（折り曲げ性）には優れるが、表面硬度が劣り2H以上の鉛筆硬度のものを得ることができない。一方、ポリエステルアクリレートは、ポリエステルの構成成分の選択により、硬度を付与することができる。可撓性をもつハードコートフィルムを得るには、ウレタンアクリレートを60～90部に対して、ポリエステルアクリレートを40～10部の構成が本発明が要求する硬度と可撓性を得るに好適の配合である。そして、塗工液には、光沢を調整するとともに、（離型性ではなく）表面の滑りを付与する目的で二次粒径が $20\mu\text{m}$ 以下の無機微粒子を、樹脂成分100重量部に対して0.3～3重量部加えることが好ましい。0.3重量部以下では滑性を与えることができず、3重量部以上では鉛筆硬度を低下することがある。

【0016】上記の微粒子には、シリカ、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウムなどの無機微粒子の他に、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ポリイミド、ポリアミド、ポリエチレンナフタレート、メラミンなどの有機ポリマーの微粒子を使用することもできる。

【0017】ハードコートの塗工の方法は、ロールコート、グラビアコート、バーコート、押出しコートなどにより塗料の特性、塗工量に応じて従来より公知の方法で行いハードコート層を形成することができる。塗工で形成するハードコート層の厚みは、 $3\sim 7\mu\text{m}$ 好ましくは $4\sim 5\mu\text{m}$ である。（本明細書における塗工量は固形分で記載する。以下同様）

【0018】本発明のハードコートフィルムのように絞り加工を目的とする場合は、コート材とプラスチックフィルムとの接着を安定化するために、プライマー層を設けた面に反応硬化型樹脂組成物によるハードコート層を

形成することが好ましい。特に、画像面積が小さい記号や符号の画像を設けるときは、プライマー層の上面又は下面（プラスチックフィルムに直接）に画像を形成してからハードコート層を形成することが好ましい。

【0019】プライマー層は、ハードコート層とプラスチックフィルムとの接着を強化する媒体となる。そして、硬度がある成形加工を施した硬化反応型の樹脂皮膜と熱可塑性樹脂フィルム（プラスチックフィルム）との間に発生する伸縮差、歪みなどを吸収して、ハードコート層の接着強度が経時的に低下・脱落したり、画像が剥離したりするのを防止する効果をもつものである。

【0020】接着を強固にし、成形加工後も接着強度の低下を防止する目的に使用するプライマー層はプラスチックフィルムにプライマー層塗工液を塗工したり、該フィルムの成膜と同時に工程で形成したりすることもできる。

【0021】プライマー層の塗工液は、プラスチックフィルムと、ハードコートの材料とにより決定される。上記フィルムのガラス転移点より低くて、強固に接着する同一系の化合物を主として選定される。例えば、プラスチックフィルムがポリエチレンテレフタレートの場合には、アジピン酸やセバシン酸とエチレングリコールやポリエチレングリコールとを主成分とする線状ポリエステルが使用される。また、ポリ塩化ビニルの場合は、塩化ビニル・酢酸ビニル系共重合体、ポリカーボネートやポリアミドの場合は、ウレタン系オリゴマーなどが使用される。そして、これらのプライマー層には、フリーの水酸基、又はカルボニル基をもつものがよく、ハードコート層に含まれるカルボニル基、又は水酸基と化学的に結合して、接着を強固に形成する意味からも好ましい。

【0022】プライマー層の塗工液を構成する溶剤は、プラスチックフィルムの表面を洗浄したり、場合によっては溶解したりするものを併用することが好ましく、プライマー層とプラスチックフィルムとの接着を強固にする効果を奏する。塗工で形成するプライマー層の厚み *

〔ハードコート塗工液1〕

・UA122P

80部

（ウレタンアクリレート 新中村化学（株）製 商品名）

・DPHA

10部

（ポリエステルアクリレート 日本化薬（株）製 商品名）

・PETA

10部

（ポリエステルアクリレート 日本化薬（株）製 商品名）

・シリカ（二次粒径 1 μ m）

1部

・イルガキュア 184

3部

【0025】（実施例 2）図2で示すように、実施例1で使用したガラス転移点70℃のポリエステルフィルムの一方の面に、線状ポリエステル（ガラス転移点53℃）からなるプライマー層塗工液を1 μ mの厚みで塗工したプライマー層3を設け、更に下記組成の〔ハードコート塗工液2〕を、4 μ mの厚みで塗工し、紫外線を2

*は、0.5～5 μ m、好ましくは1 μ m～2 μ mである。

【0023】本発明に使用するプラスチックフィルムは、ハードコートとの接着を強固にするため、ハードコートのコート面にコロナ放電処理などの表面処理を行うことが好ましい。また、例えば、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムなどを成膜するときに該樹脂と同一系のコポリマーや、下記の樹脂をプライマー層として設けることができる。プライマー層を構成するポリマーの皮膜は、水溶性高分子・シランカップリング剤、ポリウレタン・ポリオレフィン系ワックス超微粒子、ポリウレタン・ポリオレフィン系ワックス・アクリル樹脂超微粒子、カルボニル基を含むポリオレフィン、水溶性ポリエステル超微粒子、スルホン酸基を含むポリエステルコポリマー水溶性有機添加物、イミン基を含むポリウレタン、スルホン酸基を含むポリウレタン、熱可塑性ポリウレタン、ポリエチレングリコール・ビニルモノマーグラフトコポリマーや水溶性グラフトポリマー・非水溶性ポリエステルの混合物などがある。そして、これらのなかから1～3種のものを成膜工程で0.05～1.0 μ mの厚みで設けて成膜するものである。

【0024】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。

（実施例 1）厚み188 μ mのポリエステルフィルムA-4350（プラスチックフィルム1 東洋紡（株）製）の一方の面に、下記組成の〔ハードコート塗工液1〕を、4 μ mの厚みで塗工し、紫外線を250mJ/cm²照射で硬化してハードコート層2をもつ図1に示す可撓性ハードコートフィルム5を作成した。このようにして得られたハードコートフィルムはの鉛筆硬度は2H、マンドレル試験（JIS 5400）で、10mmの曲率の際クラックの入らない可撓性をもつものであった。

50mJ/cm²照射で硬化してハードコート層2をもつ図2に示す可撓性ハードコートフィルム5を作成した。このようにして得られたハードコートフィルムの鉛筆硬度は3H、マンドレル試験（JIS 5400）で、10mmの曲率でもクラックが無い可撓性をもつものであった。

〔ハードコート塗工液2〕

・UA122P

70部

(ウレタンアクリレート 新中村化学(株)製 商品名)

・DPHA

20部

(ポリエステルアクリレート 日本化薬(株)製 商品名)

・PETA

10部

(ポリエステルアクリレート 日本化薬(株)製 商品名)

・シリカ (二次粒径 $1\mu\text{m}$)

1部

・イルガキュア 184

3部

【0026】(比較例 1) 図1で示すように、実施例1で使用したポリエステルフィルムの一方向面に、下記組成の〔ハードコート塗工液3〕を、 $4\mu\text{m}$ の厚みで塗工し、紫外線を $250\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射で硬化してハードコート層2をもつ図1と類似構成のハードコートフィ

10*ルム5を作成した。このようにして得られたハードコートフィルムの鉛筆硬度はH、マンドレル試験(JIS 5400)で、5mmの曲率でもクラックが無い可撓性をもつものであったが、硬度の点で満足できるものではなかった。

〔ハードコート塗工液3〕

・UA122P

100部

(ウレタンアクリレート 新中村化学(株)製 商品名)

・シリカ (二次粒径 $1\mu\text{m}$)

1部

・イルガキュア 184

3部

【0027】(比較例 2) 図1で示すように、実施例1で使用したポリエステルフィルムの一方向面に、下記組成の〔ハードコート塗工液4〕を、 $4\mu\text{m}$ の厚みで塗工し、紫外線を $250\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射で硬化してハードコート層2をもつ図1と類似構成のハードコートフィ

20*ルム5を作成した。このようにして得られたハードコートフィルムの鉛筆硬度はH、マンドレル試験(JIS 5400)で、20mmの曲率でもクラックが発生する可撓性の点で満足できるものではなかった。

〔ハードコート塗工液4〕

・DPHA

60部

(ポリエステルアクリレート 日本化薬(株)製 商品名)

・PETA

40部

(ポリエステルアクリレート 日本化薬(株)製 商品名)

・シリカ (二次粒径 $1\mu\text{m}$)

1

・イルガキュア 184

3部

【0028】

【発明の効果】本発明の可撓性ハードコートフィルムは、プラスチックフィルムに、ポリウレタンアクリレートとポリエステルアクリレートとの混合物からなるハードコート層を形成しているため、鉛筆硬度が2H以上あるにもかかわらず、10mm以上の曲率の際でもクラックを発生することなく、折り曲げることができる。また、プライマー層を介して設けたハードコート層は、より高い硬度のものでも折り曲げることができる。 40

【図面の簡単な説明】

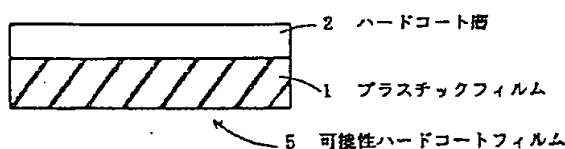
【図1】可撓性ハードコートフィルムの基本構成を示す断面概略図である。

【図2】プライマー層を設けた可撓性ハードコートフィルムの断面概略図である。

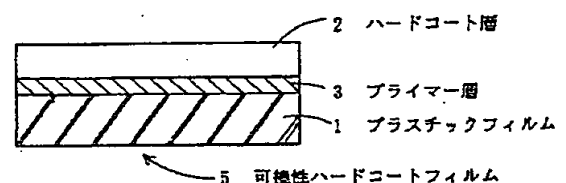
【符号の説明】

- 1 プラスチックフィルム
- 2 ハードコート層
- 3 プライマー層
- 5 可撓性ハードコートフィルム

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

// C 0 8 J 7/04

識別記号

CEY

FI

C 0 8 J 7/04

CEYL